

This Page Is Inserted by IFW Operations  
and is not a part of the Official Record

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representation of  
The original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning documents *will not* correct images,  
please do not report the images to the  
Image Problem Mailbox.**

(19) 日本国特許庁 (J P)

## (12) 公表特許公報 (A)

(11) 特許出願公表番号

特表平10-508885

(43) 公表日 平成10年(1998)9月2日

(51) Int. Cl. <sup>6</sup>

識別記号

F I

C 0 8 F 20/04

C 0 8 F 20/04

14/00

14/00

16/12

16/12

20/10

20/10

20/42

20/42

審査請求 未請求 予備審査請求 有 (全 47 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願平8-516158  
 (86) (22) 出願日 平成7年(1995)11月8日  
 (85) 翻訳文提出日 平成9年(1997)5月9日  
 (86) 国際出願番号 P C T / U S 9 5 / 1 4 4 2 8  
 (87) 国際公開番号 W O 9 6 / 1 5 1 5 7  
 (87) 国際公開日 平成8年(1996)5月23日  
 (31) 優先権主張番号 P M 9 3 0 3  
 (32) 優先日 1994年11月9日  
 (33) 優先権主張国 オーストラリア (AU)

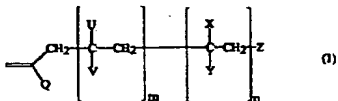
(71) 出願人 イー・アイ・デュボン・ドウ・ヌムール・  
 アンド・カンパニー  
 アメリカ合衆国 19898 デラウェア州  
 ウィルミントン マーケット ストリート  
 1007  
 (71) 出願人 カモンウェルス サイエнтиフィック  
 アンド インダストリアル リサーチ オ  
 ーガニゼーション  
 オーストラリア 3169 ヴィクトリア州  
 クレイトンベイビュー アヴェニュー(番地  
 なし)  
 (74) 代理人 弁理士 谷 義一 (外1名)

最終頁に続く

## (54) 【発明の名称】 ポリマー合成

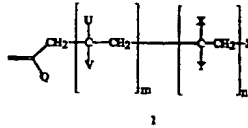
## (57) 【要約】

選択したビニルモノマー、ビニル末端化合物およびフリーラジカルを接触させることによる、一般式(1)を有する狭い多分散性のブロックポリマー、ホモポリマーおよびコポリマーの合成方法であり、該合成方法では、ビニルモノマー、ビニル末端化合物およびフリーラジカルのもル比を互いに調節することにより、ポリマー製造の有効な調節が達成され、それによりポリマーが製造される。



## 【特許請求の範囲】

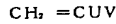
## 1. 一般式



1

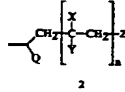
のポリマーの合成方法であって、

## (i)一般式



のビニルモノマーと、

## (ii)一般式



2

のビニル末端化合物と、

## (iii)フリーラジカル供給源から生ずるフリーラジカルと

を接触させる工程と、

(a) (i)のあらゆる任意の重合率(conversion)のために、(iii)のモル量を減少させること、および

(b) (iii)のあらゆる任意の重合率のために、(i)のモル量を減少させること  
の一方または双方により、ポリマーのモル量を増加させる工程と  
を具える方法であり、

上記式中、

Qは、H、R、OR、O<sub>2</sub>CR、ハロゲン、CO<sub>2</sub>H、CO<sub>2</sub>R、CN、CONH<sub>2</sub>、CONHRおよびCONR<sub>2</sub>からなる群から選ばれ、

Uは、HおよびRから選ばれ、

HRおよびCONR<sub>2</sub>から選ばれる)のラジカル連鎖移動剤由来のフラグメント  
からなる群から選ばれ、

mおよびnは、独立して≥1であり、および

mおよびnの一方または双方が1よりも大きい場合には、繰り返し単位は同一  
または異なってもよい方法。

2. (i)は、メチルメタクリレート、エチルメタクリレート、プロピルメタクリレート、ブチルメタクリレート、2-エチルヘキシルメタクリレート、イソボルニルメタクリレート、メタクリル酸、ベンジルメタクリレート、フェニルメタクリレート、メタクリロニトリル、α-メチルスチレン、メチルアクリレート、エチルアクリレート、プロピルアクリレート、ブチルアクリレート、2-エチルヘキシルアクリレート、イソボルニルアクリレート、アクリル酸、ベンジルアクリレート、フェニルアクリレート、アクリロニトリル、スチレン；およびグリシジルメタクリレート、2-ヒドロキシエチルメタクリレート、ヒドロキシプロピルメタクリレート、ヒドロキシブチルメタクリレート、ジエチルアミノエチルメタクリレート、トリエチレングリコールメタクリレート、イタコン酸無水物、イタコン酸、グリシジルアクリレート、2-ヒドロキシエチルアクリレート、ヒドロキシプロピルアクリレート、ヒドロキシブチルアクリレート、ジエチルアミノエチルアクリレート、トリエチレングリコールアクリレート、メタクリルアミド、N-tert-ブチルメタクリルアミド、N-n-ブチルメタクリルアミド、N-メチロールメタクリルアミド、n-エチロールメタクリルアミド、N-tert-ブチルアクリルアミド、N-n-ブチルアクリルアミド、N-メチロールアクリルアミド、N-エチロールアクリルアミド、ビニル安息香酸、ジエチルアミノ/スチレン、α-メチルビニル安息香酸、ジエチルアミノ/アルファメチルスチレン、パラ-メチルスチレン、p-ビニルベンゼン/スルホン酸、トリメトキシシリルプロピルメタクリレート、トリエトキシシリルプロピルメタクリレート、トリブトキシシリルプロピルメタクリレート、ジメトキシメチルシリルプロピルメタクリレート、ジエトキシメチルシリルプロピルメタクリレート、ジブトキシメチルシリルプロピルメタクリレート、ジイソプロポキシメチルシリルプロピルメタクリレート、

ジエトキシメチルシリルプロピルメタクリレート、ジブトキシメチルシリルプロピルメタクリレート、ジイソプロポキシメチルシリルプロピルメタクリレート、

Vは、R、OR、O<sub>2</sub>CR、ハロゲン、CO<sub>2</sub>H、CO<sub>2</sub>R、CN、CONH<sub>2</sub>、CONHRおよびCONR<sub>2</sub>から選ばれ、

Xは、HおよびRから選ばれ、

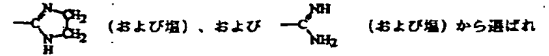
Yは、R、OR、O<sub>2</sub>CR、ハロゲン、CO<sub>2</sub>H、CO<sub>2</sub>R、CN、CONH<sub>2</sub>、CONHRおよびCONR<sub>2</sub>から選ばれ、

Zは、H、SR<sup>1</sup>、S(O)R、S(O)<sub>2</sub>R、R<sup>2</sup>およびR<sup>3</sup>からなる群から選ばれ、

Rは、置換および非置換アルキル、アリール、アラルキル、アルカリル(alkaryl)、およびオルガノシリル基(そこにおいて、置換基は、独立して、カルボキシ、エポキシ、ヒドロキシ、アルコキシ、アミノおよびハロゲンからなる群から選ばれる)からなる群から選ばれ、

R<sup>1</sup>は、H、置換および非置換アルキル、アリール、アラルキル、アルカリル、オルガノシリル(そこにおいて、置換基は、独立して、カルボキシ、エポキシ、ヒドロキシ、アルコキシ、アミノおよびハロゲンからなる群から選ばれる)からなる群から選ばれ、

R<sup>2</sup>は、置換および非置換アルキル、シクロアルキル、アリール、アラルキル、アルカリル、オルガノシリル、アルコキシアルキル、アルコキシアリール、サルフェート基(そこにおいて、置換基は、独立して、R、OR<sup>1</sup>、O<sub>2</sub>CR、ハロゲン、CO<sub>2</sub>H(および塩)、CO<sub>2</sub>R、CN、CONH<sub>2</sub>、CONHR、CONR<sub>2</sub>、



る]のフリーラジカル開始剤由来のフラグメントからなる群から選ばれ、

R<sup>3</sup>は、置換および非置換アルキル、シクロアルキル、アリール、アラルキル、アルカリル、オルガノシリル、アルコキシアルキル、アルコキシアリール

ル、およびPR<sup>4</sup>基(そこにおいて、置換基は、独立して、R、OR<sup>1</sup>、SR、N、R、NHR、O<sub>2</sub>CR、ハロゲン、CO<sub>2</sub>H、CO<sub>2</sub>R、CN、CONH<sub>2</sub>、CON

レート、ジメトキシシリルプロピルメタクリレート、ジエトキシシリルプロピルメタクリレート、ジブトキシシリルプロピルメタクリレート、ジイソプロポキシシリルプロピルメタクリレート、トリメトキシシリルプロピルアクリレート、トリエトキシシリルプロピルアクリレート、トリブトキシシリルプロピルアクリレート、ジメトキシメチルシリルプロピルアクリレート、ジエトキシメチルシリルプロピルアクリレート、ジブトキシメチルシリルプロピルアクリレート、ジイソプロポキシメチルシリルプロピルアクリレート、ジメトキシシリルプロピルアクリレート、ジエトキシシリルプロピルアクリレート、ジブトキシシリルプロピルアクリレート、ジイソプロポキシシリルプロピルアクリレート、ビニルアセテートおよびビニルブチレートから選ばれる官能性メタクリレート、アクリレートおよびスチレン；およびビニルクロライド、ビニルフルオリド、ビニルプロマイドのモノマーの1つ以上から選ばれることを特徴とする請求項1に記載の方法。

3. (ii)は、その式中において、Q、-XYC-CH<sub>2</sub>、Zおよびnが、独立して、以下の1つ以上から選ばれるもの、すなわち、

Q=H、メチル、エチル、ブチル、シクロヘキシル、メトキシ、エトキシ、プロポキシ、ブトキシ、フェノキシ、アセテート、プロピオネート、ブチレート、ペンゾエート、カルボキシレート、塩基、臭素、フッ素、ヨウ素、ニトリル、アミド、N-メチルアミド、N-エチルアミド、N-プロピルアミド、N、N-ジメチルアミド、N、N-ジエチルアミド、N、N-ジブチルアミド、N-メチル-N-エチルアミド；メチル、エチル、プロピル、ブチル、ベンジル、フェニル、2-ヒドロキシエチル、3-ヒドロキシプロピル、2-ヒドロキシブチル、4-ヒドロキシブチル、3-ヒドロキシブチル、2-ヒドロキシブチル、3-トリメトキシシリルプロピル、3-トリエトキシシリルプロピル、3-トリブトキシシリルプロピル、3-トリイソプロポキシシリルプロピル、2-アミノエチル、3-アミノプロ

ピル、2-アミノプロピル、4-アミノブチル、3-アミノブチル、2-アミノブチル、2-エポキシプロピルまたは3-エポキシプロピルのカルボキシレートエステルであり、

-X Y C-CH<sub>2</sub>- =メチルメタクリレート、エチルメタクリレート、プロピルメタクリレート、ブチルメタクリレート、2-エチルヘキシルメタクリレート、イソボルニルメタクリレート、メタクリル酸、ベンジルメタクリレート、フェニルメタクリレート、メタクリロニトリル、スチレン、アルファメチルスチレン、グリシジルメタクリレート、2-ヒドロキシエチルメタクリレート、ヒドロキシプロピルメタクリレート、ヒドロキシブチルメタクリレート、ジエチルアミノエチルメタクリレート、トリエチレングリコールメタクリレート、N-tert-ブチルメタクリルアミド、N-n-ブチルメタクリルアミド、N-メチロールメタクリルアミド、N-エチロールメタクリルアミド、トリメトキシシリルプロピルメタクリレート、トリエトキシシリルプロピルメタクリレート、トリブトキシシリルプロピルメタクリレート、ジメトキシメチルシリルプロピルメタクリレート、ジエトキシメチルシリルプロピルメタクリレート、ジブトキシメチルシリルプロピルメタクリレート、ジイソプロポキシメチルシリルプロピルメタクリレート、ジメトキシシリルプロピルメタクリレート、ジエトキシシリルプロピルメタクリレート、ジブトキシシリルプロピルメタクリレート、ジイソプロポキシシリルプロピルメタクリレート、メチルアクリレート、エチルアクリレート、プロピルアクリレート、ブチルアクリレート、2-エチルヘキシルアクリレート、イソボルニルアクリレート、アクリル酸、ベンジルアクリレート、フェニルアクリレート、アクリロニトリル、スチレン、グリシジルアクリレート、2-ヒドロキシエチルアクリレート、ヒドロキシプロピルアクリレート、ヒドロキシブチルアクリレート、ジエチルアミノエチルアクリレート、トリエチレングリコールアクリレート、N-tert-ブチルアクリルアミド、N-n-ブチルアクリルアミド、N-メチロールアクリルアミド、N-エチロールアクリルアミド、ビニル安息香酸、ジエチルアミノスチレン、p-ビニルベンゼンスルホン酸、パラ-メチルスチレン、トリメトキシシリルプロピルア

クリレート、トリエトキシシリルプロピルアクリレート、トリブトキシシリルプロピルアクリレート、ジメトキシメチルシリルプロピルアクリレート、ジエトキシメチルシリルプロピルアクリレート、ジブトキシメチルシリルプロピルアクリレート、ジイソプロポキシシリルプロピルアクリレート、

1-カルボエトキシ-1-フェニルエチル、1-カルボメトキシ-1-フェニルエチル、塩素、臭素、フッ素、ヨウ素、1-メチル-1-[カルボ(2-エポキシプロポキシ)]エチル、1-メチル-1-[カルボ(2-ヒドロキシエトキシ)]エチル、1-メチル-1-[カルボ(4-ヒドロキシブトキシ)]エチル、1-メチル-1-[カルボ(2-アミノエトキシ)]エチル、1-メチル-1-[カルボ(3-トリメトキシシリルプロポキシ)]エチル、1-メチル-1-[カルボ(3-トリエトキシシリルプロポキシ)]エチル、1-メチル-1-[カルボ(3-ジメトキシエトキシシリルプロポキシ)]エチル、1-メチル-1-[カルボ(2-メトキシエトキシ)]エチル、(N,N'-ジメチルアミノ)(シアノ)メチル、N,N'-ジメチルアミノ(ベンゾ)メチル、チオメチル(シアノ)メチル、またはチオエチル(シアノ)メチルであり、

n≧2であり、1よりも大きい場合には、繰り返し単位は同一または異なるものが選ばれ、これを特徴とする請求項1に記載の方法。

4. (iii)は、2, 2'-アゾビス(イソブチロニトリル)、2, 2'-アゾビス(2-ブタンニトリル)、4, 4'-アゾビス(4-シアノペンタン酸)、1, 1'-アゾビス(シクロヘキサンカルボニトリル)、2-(t-ブチルアゾ)-2-シアノプロパン、2, 2'-アゾビス[2-メチル-N-(1, 1-ビス(ヒドロキシメチル))-2-ヒドロキシエチル]プロピオンアミド、2, 2'-アゾビス[2-メチル-N-ヒドロキシエチル]-プロピオンアミド、2, 2'-アゾビス(N,N'-ジメチレン-イソブチルアミジン)ジクロライド、2, 2'-アゾビス(2-アミジノプロパン)ジクロライド、2, 2'-アゾビス(N,N'-ジメチレンイソブチルアミド)、2, 2'-アゾビス

(2-メチル-N-[1, 1-ビス(ヒドロキシメチル))-2-ヒドロキシエチル]プロピオンアミド、2, 2'-アゾビス(2-メチル-N-[1, 1-ビス(ヒドロキシメチル)エチル]プロピオンアミド、2, 2'-アゾビス[2-メチル-N-(2-ヒドロキシエチル)プロピオンアミド]、2, 2'-アゾビス(イソブチルアミド)ジハイドレート、t-ブチルペルオキシセテート、t-ブチルペルオキシベンゾエート、t-ブチルペルオキシオクテート、t-ブ

ート、ジイソプロポキシメチルシリルプロピルアクリレート、ジメトキシシリルプロピルアクリレート、ジエトキシシリルプロピルアクリレート、ジブトキシシリルプロピルアクリレート、ジイソプロポキシシリルプロピルアクリレート、ピニルアセテートおよびピニルブチレートのモノマーの1つ以上から誘導され、

Z=H, SR', S(O)R, S(O)R, R', またはR'であり、

R=メチル、エチル、プロピル、n-ブチル、tert-ブチル、イソブチル、フェニル、ベンジル、2-フェニルプロピル、トリメトキシシリルプロピル、トリブトキシシリルプロピル、ヒドロキシメチル、2-ヒドロキシエチル、2-ヒドロキシプロピル、2-エトキシプロピル、2-アミノエチル、2-アミノプロピル、メトキシメチル、2-メトキシエチル、2-エトキシエチル、2-メトキシプロピル、またはヘプタフルオロプロピルであり、

R'=水素、メチル、エチル、プロピル、n-ブチル、tert-ブチル、イソブチル、フェニル、ベンジル、2-フェニルプロピル、トリメトキシシリルプロピル、トリブトキシシリルプロピル、ヒドロキシメチル、2-ヒドロキシエチル、2-ヒドロキシプロピル、2-エポキシプロピル、2-アミノエチル、2-アミノプロピル、メトキシメチル、2-メトキシエチル、2-エトキシエチル、2-メトキシプロピル、またはヘプタフルオロプロピルであり、

R''=2, 4-ジメチルペンタンニトリル、2-メチルブタンニトリル、2-メチルプロパンニトリル、シクロヘキサンカルボニトリル、4-シアノペンタン酸、N,N'-ジメチレンイソブチルアミジン、N,N'-ジメチレンイソブチルアミジンハイドロクロライド、2-アミジノプロパン、2-アミジノプロパンハイドロクロライド、2-メチル-N-[1, 1-ビス(ヒドロキシメチル)エチル]プロピオンアミド、2-メチル-N-[1, 1-ビス

(ヒドロキシメチル))-2-ヒドロキシエチル]プロピオンアミド、2-メチル-N-(2-ヒドロキシエチル)プロピオンアミド、イソブチルアミドハイドレート、ヒドロキシル、またはサルフェートであり、

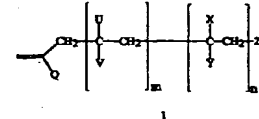
R\*=1, 1-ビス(カルボエトキシ)エチル、1, 1-ビス(カルボメトキシ)エチル、ビス(カルボエトキシ)メチル、ビス(カルボメトキシ)メチル、

チルペルオキシネオデカノエート、t-ブチルペルオキシイソブチレート、t-アミルペルオキシビバレート、t-ブチルペルオキシビバレート、クメンヒドロペルオキシサイド、ジクミルペルオキシサイド、ベンゾイルペルオキシサイド、過硫酸カリウム、過硫酸アンモニウムの1つ以上から選ばれることを特徴とする請求項1に記載の方法。

5. 化合物(2)は一般構造式(1)のブロックコポリマーであり、かつ生成物は三元または多元ブロックコポリマーであることを特徴とする請求項1に記載の方法。

6. 100℃より高い温度を用いることを特徴とする請求項1に記載の方法。

7. 本質的に、多分散性(polydispersity)が<1.7であり、かつ一般式



[式中、

Qは、H, R, OR, O<sub>2</sub>CR, ハロゲン, CO<sub>2</sub>H, CO<sub>2</sub>R, CN, CONH<sub>2</sub>, CONHRおよびCONR<sub>2</sub>からなる群から選ばれ、

Uは、HおよびRから選ばれ、

Viは、R, OR, O<sub>2</sub>CR, ハロゲン, CO<sub>2</sub>H, CO<sub>2</sub>R, CN, CONH<sub>2</sub>, CONHRおよびCONR<sub>2</sub>から選ばれ、

Xは、HおよびRから選ばれ、

Yは、R, OR, O<sub>2</sub>CR, ハロゲン, CO<sub>2</sub>H, CO<sub>2</sub>R, CN, CONH<sub>2</sub>, CONHRおよびCONR<sub>2</sub>から選ばれ、

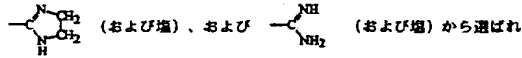
Zは、H, SR', S(O)R, S(O)R, R'およびR'から選ばれ、

Rは、置換および非置換アルキル、アリール、アラルキル、アルカリル、オルガノシリル(そこにおいて、置換基は、独立して、カルボキシル、エポキシ、ヒドロキシル、アルコキシ、アミノおよびハロゲンからなる群から選ばれ)から

なる群から選ばれ、

R'は、H、置換および非置換アルキル、アリール、アラルキル、アルカリル、オルガノシリル（そこにおいて、置換基は、独立して、カルボキシル、エポキシ、ヒドロキシル、アルコキシ、アミノおよびハロゲンからなる群から選ばれる）からなる群から選ばれ、

R'は、置換および非置換アルキル、シクロアルキル、アリール、アラルキル、アルカリル、オルガノシリル、アルコキシアルキル、アルコキシアリール、サルフェート基〔そこにおいて、置換基は、独立して、R、OR'、O<sub>2</sub>CR、ハロゲン、CO<sub>2</sub>H（および塩）、CO<sub>2</sub>R、CN、CONH<sub>2</sub>、CONHR、CONR<sub>2</sub>、



る]のフリーラジカル開始剤由来のフラグメントからなる群から選ばれ、

R'は、置換および非置換アルキル、シクロアルキル、アリール、アラルキル、アルカリル、オルガノシリル、アルコキシアルキル、アルコキシアリール、およびPR<sub>2</sub>基（そこにおいて、置換基は、独立して、R、OR'、SR、NR<sub>2</sub>NHR、O<sub>2</sub>CR、ハロゲン、CO<sub>2</sub>H、CO<sub>2</sub>R、CN、CONH<sub>2</sub>、CONHRおよびCONR<sub>2</sub>から選ばれる）のラジカル連鎖移

動剤由来のフラグメントからなる群から選ばれ、

mおよびnは、独立して≥1であり、かつ

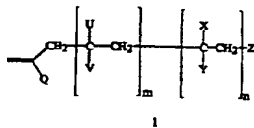
mおよびnの一方または双方が1よりも大きい場合には、繰り返し単位は同一または異なる]

を有するポリマーから構成される組成物。

8. 多分散性が<1.5であることを特徴とする請求項7に記載の組成物。

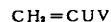
9. 請求項1に記載の方法により製造されるポリマー。

10. 請求項5に記載の方法により製造されるポリマー。



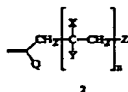
のポリマー（ブロックポリマー、ホモポリマー、およびコポリマー）の合成方法であって、

(i)一般式



のビニルモノマーと、

(ii)一般式



のビニル末端化合物(vinyl-terminated compound)と、

(iii)フリーラジカル供給源から生ずるフリーラジカルとを接触させる工程と、

(a) (i)のあらゆる任意の重合率のために、(iii)のモル量を減少させる工程、および

(b) (iii)のあらゆる任意の重合率のために、(i)のモル量を減少させる工程の一方または双方により、ポリマー1のモル量を増加させる工程とを具える方法であり、

上式式中、

Qは、H、R、OR、O<sub>2</sub>CR、ハロゲン、CO<sub>2</sub>H、CO<sub>2</sub>R、CN、

CONH<sub>2</sub>、CONHRおよびCONR<sub>2</sub>からなる群から選ばれ、

Uは、HおよびRから選ばれ、

Vは、R、OR、O<sub>2</sub>CR、ハロゲン、CO<sub>2</sub>H、CO<sub>2</sub>R、CN、CONH<sub>2</sub>、

【発明の詳細な説明】

ポリマー合成

## 1. 発明の技術分野

本発明は、不飽和連鎖移動剤(unsaturated chain transfer agents)の存在下でのモノマーのラジカル重合に基づく狭い多分散性(polydispersity)のブロックコポリマーおよびポリマーの合成方法に関する。

## 2. 技術背景

ブロックコポリマーは、顔料分散剤、界面活性剤、ポリマーブレンドの相溶化剤、熱可塑性エラストマーとして、かつ種々の他の用途において有利である。狭い分子量分散性を有するポリマーは、溶液粘度挙動、ポリマー溶液の固体-粘度の関係、および高い多分散性において同様の組成よりも鋭い溶融変態(melt transitions)を促進することが可能である。

狭い範囲に多分散されたポリマーおよびブロックコポリマーを合成するための慣用の商業的技術は、フリーラジカル重合を含む。ラジカル重合は、(1)撹りピン重合または準りピン重合の使用により達成してもよい。これらの技術は、(2)変態化学(transformation chemistry)の使用によって、(3)多官能性または高分子性の開始剤の使用によって、低分子量の移動剤(transfer agents)および/または連鎖停止剤(chain terminators)を使用する。

本発明は、フリーラジカル重合による狭い分子量分布を有するポリマーおよびブロックコポリマーの合成において、特定のビニル化合物を用いる方法を提供する。ラジカル重合によるブロック共重合は、PCT出願093/22355号に記載されている。このPCT出願は、ブロックコポリマーの形成の機構を記載しているが、高純度のブロックコポリマーの調製に必要な条件も、狭い多分散性樹脂の形成も定義していない。

## 発明の要旨

本発明は、一般式：

CONHRおよびCONR<sub>2</sub>から選ばれ、

Xは、HおよびRから選ばれ、

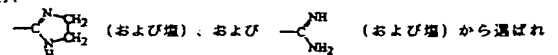
Yは、R、OR、O<sub>2</sub>CR、ハロゲン、CO<sub>2</sub>H、CO<sub>2</sub>R、CN、CONH<sub>2</sub>、CONHRおよびCONR<sub>2</sub>から選ばれ、

Zは、H、SR'、S(O)R、S(O)R、R'およびR'からなる群から選ばれ、

Rは、置換および非置換アルキル、アリール、アラルキル、アルカリル(alkaryl)、およびオルガノシリル基（そこにおいて、置換基は、独立して、カルボキシル、エポキシ、ヒドロキシル、アルコキシ、アミノおよびハロゲンからなる群から選ばれる）からなる群から選ばれ、

R'は、H、置換および非置換アルキル、アリール、アラルキル、アルカリル、オルガノシリル（そこにおいて、置換基は、独立して、カルボキシル、エポキシ、ヒドロキシル、アルコキシ、アミノおよびハロゲンからなる群から選ばれる）からなる群から選ばれ、

R'は、置換および非置換アルキル、シクロアルキル、アリール、アラルキル、アルカリル、オルガノシリル、アルコキシアルキル、アルコキシアリール、サルフェート基〔そこにおいて、置換基は、独立して、R、OR'、O<sub>2</sub>CR、ハロゲン、CO<sub>2</sub>H（および塩）、CO<sub>2</sub>R、CN、CONH<sub>2</sub>、CONHR、CONR<sub>2</sub>、



る]のフリーラジカル開始剤由来のフラグメントからなる群から選ばれ、

R'は、置換および非置換アルキル、シクロアルキル、アリール、アラルキル、アルカリル、オルガノシリル、アルコキシアルキル、アルコキシアリール、およびPR<sub>2</sub>基（そこにおいて、置換基は、独立して、R、OR'、

SR、NR<sub>2</sub>、NHR、O<sub>2</sub>CR、ハロゲン、CO<sub>2</sub>H、CO<sub>2</sub>R、CN、CONH<sub>2</sub>、CONHRおよびCONR<sub>2</sub>から選ばれる）のラジカル連鎖移動剤由来のフラ

グメントからなる群から選ばれ、

mおよびnは、独立して $\geq 1$ であり、および

mおよびnの一方または双方が1よりも大きい場合には、繰り返し単位は同一または異なってもよい

方法を指向する。

定義された置換基の各アルキルは、独立して、分枝、非分枝および環式の炭素数1~20、好ましくは1~12、最も好ましくは1~8の炭化水素から選ばれ；ハロまたはハロゲンは、ブロモ、ヨード、クロロおよびフルオロを意味し、好ましくはクロロおよびフルオロであり、オルガノシリルは、 $-SiR^1(R^2)$  ( $R^1$ ) [ $R^1$ ] [式中、 $R^1$ 、 $R^2$ および $R^3$ は独立してアルキル、フェニル、アルキルエーテル、またはフェニルエーテルであり、好ましくは、 $R^1$ 、 $R^2$ および $R^3$ の少なくとも2つは加水分解性の基であり、さらに好ましくはそれらの2つがアルキルエーテルであり、そこにおいてアルキルは好ましくはメチルまたはエチルである]等を含む。複数のシリル基は縮合可能であり、例えば、 $-Si(R^1)_2-O-Si(R^2)_2-R^3$  [式中、 $R^1$ 、 $R^2$ および $R^3$ は独立してアルキルである]等のオルガノポリシロキサンである。

好ましいモノマーは、メチルメタクリレート、エチルメタクリレート、プロピルメタクリレート (全ての異性体)、ブチルメタクリレート (全ての異性体)、2-エチルヘキシルメタクリレート、イソボルニルメタクリレート、メタクリル酸、ベンジルメタクリレート、フェニルメタクリレート、メタクリロニトリル、アルファメチルスチレン、メチルアクリレート、エチルアクリレート、プロピルアクリレート (全ての異性体)、ブチルアクリレート (全ての異性体)、2-エチルヘキシルアクリレート、イソボルニルアクリレート、アクリル酸、ベンジルアクリレート、フェニルアクリレート、アクリロニトリル、スチレン；グリシジルメタクリレート、2-ヒドロキシエチルメタクリレート、ヒドロキシプロピルメタクリレート (全ての異性体)、ヒドロキシブチルメタクリレート (全ての異性体)、ジエチルアミノエチルメタクリレート、トリエチレングリコールメタ

リレート、無水イタコン酸、イタコン酸、グリシジルアクリレート、2-ヒドロ

シ、エトキシ、プロポキシ、ブトキシ (全ての異性体)、フェノキシ、アセテート、プロピオネート、ブチレート (全ての異性体)、ベンゾエート、カルボキシレート、塩素、臭素、フッ素、ヨウ素、ニトリル、アミド、N-メチルアミド、N-エチルアミド、N-プロピルアミド、N、N-ジメチルアミド、N、N-ジエチルアミド、N、N-ジブチルアミド、N-メチル-N-エチルアミド；メチル、エチル、プロピル、ブチル (全ての異性体)、ベンジル、フェニル、2-ヒドロキシエチル、3-ヒドロキシプロピル、2-ヒドロキシプロピル、4-ヒドロキシブチル (全ての異性体)、3-ヒドロキシブチル (全ての異性体)、2-ヒドロキシブチル、3-トリメトキシシリルプロピル、3-トリエトキシシリルプロピル、3-トリブトキシシリルプロピル、3-トリ (イソプロポキシ) シリルプロピル、2-アミノエチル、3-アミノプロピル、2-アミノプロピル、4-アミノブチル (全ての異性体)、3-アミノブチル (全ての異性体)、2-アミノブチル (全ての異性体)、2-エポキシプロピル、または3-エポキシプロピルのカルボキシレート・エステルであり、

$-X_1Y_1C-CH_2-$  = メチルメタクリレート、エチルメタクリレート、プロピルメタクリレート (全ての異性体)、ブチルメタクリレート (全ての異性体)、2-エチルヘキシルメタクリレート、イソボルニルメタクリレート、メタクリル酸、ベンジルメタクリレート、フェニルメタクリレート、メタクリロニトリル、スチレン、アルファメチルスチレン、グリシジルメタクリレート、2-ヒドロキシエチルメタクリレート、ヒドロキシプロピルメタクリレート (全ての異性体)、ヒドロキシブチルメタクリレート (全ての異性体)、ジエチルアミノエチルメタクリレート、トリエチレングリコールメタクリレート、N-tert-ブチルメタクリルアミド、N-n-ブチルメタクリルアミド、N-メチロールメタクリルアミド、N-エチロールメタクリルアミド、トリメトキシシリルプロピルメタクリレート、トリエトキシシリルプロピルメタクリレート、トリブトキシシリルプロピルメタクリレート、ジメトキシメチルシリルプロピルメタクリレート、ジエトキシメチルシリルプロ

ピルメタクリレート、ジブトキシメチルシリルプロピルメタクリレート、ジイソ

キシエチルアクリレート、ヒドロキシプロピルアクリレート (全ての異性体)、ヒドロキシブチルアクリレート (全ての異性体)、ジエチルアミノエチルアクリレート、トリエチレングリコールアクリレート、メタクリルアミド、N-tert-ブチルメタクリルアミド、N-n-ブチルメタクリルアミド、N-メチロールメタクリルアミド、N-エチロールメタクリルアミド、N-tert-ブチルアクリルアミド、N-n-ブチルアクリルアミド、N-メチロールアクリルアミド、N-エチロールアクリルアミド、ビニル安息香酸 (全ての異性体)、ジエチルアミノスチレン (全ての異性体)、アルファメチルビニル安息香酸 (全ての異性体)、ジエチルアミノアルファメチルスチレン (全ての異性体)、パラメチルスチレン、p-ビニルベンゼンスルホン酸、トリメトキシシリルプロピルメタクリレート、トリエトキシシリルプロピルメタクリレート、トリブトキシシリルプロピルメタクリレート、ジメトキシメチルシリルプロピルメタクリレート、ジエトキシメチルシリルプロピルメタクリレート、ジブトキシメチルシリルプロピルメタクリレート、ジイソプロポキシメチルシリルプロピルメタクリレート、ジメトキシシリルプロピルメタクリレート、ジエトキシシリルプロピルメタクリレート、ジブトキシシリルプロピルメタクリレート、トリメトキシシリルプロピルアクリレート、トリエトキシシリルプロピルアクリレート、トリブトキシシリルプロピルアクリレート、ジメトキシメチルシリルプロピルアクリレート、ジエトキシメチルシリルプロピルアクリレート、ジイソプロポキシメチルシリルプロピルアクリレート、ジメトキシシリルプロピルアクリレート、ジエトキシシリルプロピルアクリレート、ジブトキシシリルプロピルアクリレート、ジイソプロポキシシリルプロピルアクリレート、ビニルアセテートおよびビニルブチラートから選ばれる官能性メタクリレート、アクリレートおよびスチレン；ビニルクロライド、ビニルフルオリド、ビニルプロマイドである。

好ましいプロセスにおいて、(ii)は、その式中において、Q、 $-X_1Y_1C-CH_2-$ 、およびZが独立して以下の1つ以上から選ばれるもの、すなわち、

Q=H、メチル、エチル、ブチル (全ての異性体)、シクロヘキシル、メトキ

シメチルシリルプロピルメタクリレート、ジメトキシシリルプロピルメタクリレート、ジエトキシシリルプロピルメタクリレート、ジブトキシシリルプロピルメタクリレート、ジイソプロポキシシリルプロピルメタクリレート、メチルアクリレート、エチルアクリレート、プロピルアクリレート (全ての異性体)、ブチルアクリレート (全ての異性体)、2-エチルヘキシルアクリレート、イソボルニルアクリレート、アクリル酸、ベンジルアクリレート、フェニルアクリレート、アクリロニトリル、スチレン、グリシジルアクリレート、2-ヒドロキシエチルアクリレート、ヒドロキシプロピルアクリレート (全ての異性体)、ヒドロキシブチルアクリレート (全ての異性体)、ジエチルアミノエチルアクリレート、トリエチレングリコールアクリレート、N-tert-ブチルアクリルアミド、N-n-ブチルアクリルアミド、N-メチロールアクリルアミド、N-エチロールアクリルアミド、ビニル安息香酸 (全ての異性体)、ジエチルアミノスチレン (全ての異性体)、p-ビニルベンゼンスルホン酸、パラメチルスチレン、トリメトキシシリルプロピルアクリレート、トリエトキシシリルプロピルアクリレート、トリブトキシシリルプロピルアクリレート、ジメトキシメチルシリルプロピルアクリレート、ジエトキシメチルシリルプロピルアクリレート、ジブトキシメチルシリルプロピルアクリレート、ジイソプロポキシメチルシリルプロピルアクリレート、ジメトキシシリルプロピルアクリレート、ジエトキシシリルプロピルアクリレート、ジブトキシシリルプロピルアクリレート、ジイソプロポキシシリルプロピルアクリレート、ビニルアセテート、またはビニルブチレートのモノマーの1つ以上に由来するものであり、

Z=H、SR<sup>1</sup>、S(O)R、S(O)<sub>2</sub>R、R、R<sup>1</sup>またはR<sup>2</sup>であり、

Rは、メチル、エチル、プロピル、n-ブチル、tert-ブチル、イソブチル、フェニル、ベンジル、2-フェニルプロピル、トリメトキシシリルプロピル、トリブトキシシリルプロピル、ヒドロキシメチル、2-ヒドロキシエチル、2-ヒドロキシプロピル、2-エポキシプロピル、2-アミノエチル、2-アミノプロピル、メトキシメチル、2-メトキシエチル、2-エト

キシエチル、2-メトキシプロピル、またはヘプタフルオロプロピルであり、

R'は、水素、メチル、エチル、プロピル、n-ブチル、tert-ブチル、イソブチル、フェニル、ベンジル、2-フェニルプロピル、トリメトキシシリルプロピル、トリブトキシシリルプロピル、ヒドロキシメチル、2-ヒドロキシエチル、2-ヒドロキシプロピル、2-エポキシプロピル、2-アミノエチル、2-アミノプロピル、メトキシメチル、2-メトキシエチル、2-エトキシエチル、2-メトキシプロピル、またはヘptaフルオロプロピルであり、

R'は、2, 4-ジメチルペンタンニトリル、2-メチルブタンニトリル、2-メチルプロパンニトリル、シクロヘキサンカルボニトリル、4-シアノペンタン酸、N, N'-ジメチレンイソブチルアミジン、N, N'-ジメチレンイソブチルアミジンハイドロクロライド、2-アミノプロパン、2-アミノプロパンハイドロクロライド、2-メチル-N-[1, 1-ビス(ヒドロキシメチル)エチル]プロピオンアミド、2-メチル-N-[1, 1-ビス(ヒドロキシメチル)-2-ヒドロキシエチル]プロピオンアミド、2-メチル-N-(2-ヒドロキシエチル)プロピオンアミド、イソブチルアミドハイドレート、ヒドロキシルまたはサルフェートであり、

R''=1, 1-ビス(カルボエトキシ)エチル、1, 1-ビス(カルボメトキシ)エチル、ビス(カルボエトキシ)メチル、ビス(カルボメトキシ)メチル、1-カルボエトキシ-1-フェニルエチル、1-カルボメトキシ-1-フェニルエチル、塩素、臭素、フッ素、ヨウ素、1-メチル-1-[カルボ(2-エポキシプロポキシ)]エチル、1-メチル-1-[カルボ(2-ヒドロキシエトキシ)]エチル、1-メチル-1-[カルボ(4-ヒドロキシブトキシ)]エチル、1-メチル-1-[カルボ(2-アミノエトキシ)]エチル、1-メチル-1-[カルボ(3-トリメトキシシリルプロポキシ)]エチル、1-メチル-1-[カルボ(3-トリエトキシシリルプロポキシ)]エチル、1-メチル-1-[カルボ(3-ジメトキシエトキシシリルプロポキシ)]エチル、1-メチル-1-[カルボ(2-メトキシエト

キシ)]エチル、(N, N'-ジメチルアミノ)(シアノ)メチル、N, N'-ジメチルアミノ(ベンゾ)メチル、チオメチル(シアノ)メチル、またはチオエチ

605号に記載されている。

有機連鎖移動剤としては、アリル型硫化合物、アリル型臭化合物、ビニル末端メタクリル系オリゴマー(ダイマー、トリマー等、または分布を有するもの(distributions))、メチルステレン・ダイマーおよび関連化合物が挙げられる。他の調製方法も可能である。

前記構造式(2)の化合物は、一般式(1)のブロックコポリマーであってもよく、その場合、この方法を用いて三元または多元ブロックコポリマーを形成してもよい。

(1)および(2)の置換基Qは、重合条件下で所望のモノマーをラジカル重合する際に、適度な反応性を二重結合へと導くように選ばれ、活性化したモノマー(例えば、ステレン、アクリル系誘導体(acrylics))の場合にはアリール、CO<sub>2</sub>H、CO<sub>2</sub>R、CNまたはCONR<sub>2</sub>であり、非活性化モノマー(例えば、ビニルアセテート、ビニルクロライド)の場合にはH、R、OR、O<sub>2</sub>CR、またはハロゲンであることが好ましい。

置換基QおよびZは、必要とされるあらゆる末端官能基をポリマー(1)へ導入するするようによればよい。これらの末端基は、同一であっても、あるいは異なってもよく、最終的に得られるポリマーがテレレリックポリマーであるように選ばれ、好適な末端基は、フリーラジカル重合に適合するものであり、エポキシ、ヒドロキシ、カルボン酸、カルボン酸エステルが挙げられる。

ここにおいて用いられるようなCH<sub>2</sub>=C(U)Vのモノマーとしては、アクリル系、メタクリル系およびステレン系モノマー、それらの混合物、およびこれらの

モノマーと他のモノマーとの混合物が挙げられる。当業者には明らかなように、モノマーの選択は、モノマーの立体的および電子的特性により決定される。種々のモノマーの共重合性を決定する要因は、当技術分野において十分に典拠が示されている。

Uおよび/またはX=水素である場合、100℃よりも高い反応温度を使用することが、ブロックコポリマーの形成に有利であることがわかっていて、

この方法は、実質的に「ワン・ポット(one-pot)」操作における(2)および

ル(シアノ)メチルである

ものが選ばれる。

好ましい方法において、(iii)は、2, 2'-アゾビス(イソブチロニトリル)、2, 2'-アゾビス(2-ブタンニトリル)、4, 4'-アゾビス(4-シアノペンタン酸)、1, 1'-アゾビス(シクロヘキサン-カルボニトリル)、2-(1-ブチルアゾ)-2-シアノプロパン、2, 2'-アゾビス[2-メチル-N-(1, 1)-ビス(ヒドロキシメチル)-2-ヒドロキシエチル]プロピオンアミド、2, 2'-アゾビス[2-メチル-N-(ヒドロキシエチル)]プロピオンアミド、2, 2'-アゾビス(N, N'-ジメチレンイソブチルアミジン)シクロライド、2, 2'-アゾビス(2-アミノプロパン)シクロライド、2, 2'-アゾビス(N, N'-ジメチレンイソブチルアミド)、2, 2'-アゾビス(2-メチル-N-[1, 1-ビス(ヒドロキシメチル)-2-ヒドロキシエチル]プロピオンアミド)、2, 2'-アゾビス(2-メチル-N-[1, 1-ビス(ヒドロキシメチル)エチル]プロピオンアミド)、2, 2'-アゾビス[2-メチル-N-(2-ヒドロキシエチル)プロピオンアミド]、2, 2'-アゾビス(イソブチルアミド)ジハイドレート、1-ブチルペルオキシアセテート、1-ブチルペルオキシベンゾエート、1-ブチルペルオキシオクトエート、1-ブチルペルオキシネオデカノエート、1-ブチルペルオキシイソブチレート、1-アミルペルオキシヒバレート、1-ブチルペルオキシヒバレート、クメンヒドロペルオキシド、ジクミルペルオキシド、ベンゾイルペルオキシド、過硫酸カリウム、過硫酸アンモニウムの開始剤の1つ以上に由来する。

#### 発明の詳細な説明

化合物(2)は、幾つかの方法により調製可能である。構造式(2)の化合物の簡便な調製方法のうちの2つの非限定的な例は、付加フラグメンテーション(addition fragmentation)により連鎖移動が可能なコバルト移動剤(transfer agents)または有機移動剤の存在下でのフリーラジカル重合によるものである。コバルト連鎖移動剤は、広範囲の媒体の代表的なものであり、それらのうちの幾つかは、米国特許第4, 694, 054号、同第4, 680, 352号、同第4, 722, 984号およびWO87/03

ポリマー(1)の形成に適合する。この場合、(2)の合成で残存する残余の移動剤を破壊することが重要である。コバルト触媒性連鎖移動剤の存在下で調製される化合物(2)では、過硫酸カリウム、過酸化水素または類似の試薬を使用することにより、化合物(2)の調製で残存するあらゆるコバルト連鎖移動剤が不活性化される。

-(CXY-CH<sub>2</sub>)-の長さは、(2)の分子量によって決定される。未反応の(2)は、汚染物質の構成要素となる。(2)の重合率(conversion)レベルは、(1)の純度を決定する。(2)の重合率が高くなる程、(1)の純度は高くなる。

最終のポリマーにおいて狭い分散性を得るためには、反応条件は、(2)の不存在下での重合が、化合物(2)の存在下におけるよりも実質的に高い(少なくとも5倍の)分子量を付与するように選択される。同様に、ブロックポリマー合成において高いブロック純度を得るためには、反応条件は、化合物(2)の不存在下での重合が、化合物(2)の存在下におけるよりも実質的に高い(少なくとも5倍の)分子量を付与するように選択される。

これを基準とすると、(i)のあらゆる任意の重合率におけるフリーラジカル(ii)のモル量を調節することにより、(i)を含有する(2)を含有しないポリマーがどれ位形成されるかが決定される。重合を行う際に、開始剤により反応媒体中におけるフリーラジカル数を最少限にして、二分子停止反応またはラジカル-ラジカル間の反応をできるだけ小さくようにすることが可能である。これらの反応は、狭い分散性のポリマーまたは実質的に純粋なブロックポリマーに関心がある場合には望ましくないポリマーを生ずる。(iii)の存在下で(ii)の

モルを増加させることは、狭い分子量分散性のブロック、テレレリックポリマーおよびホモポリマーの製造に必要な移動反応を促進する。同様に、あらゆる任意の時間において、かつ(ii)のあらゆる任意の重合率において、反応器中のモノマー(i)のモル量を減少させることにより、さらに調節が行われ、したがって、(ii)が移動剤として確実に取り込まれるようになる。連鎖移動を最適化する条件下での(i)のゆっくりとインクリメンタルな取り込みは、狭い多分散性に効果が

ある。本発明は、慣用のフリーラジカル重合により調製可能なものよりも実質的に狭い多分散性を有するホモポリマーまたはコポリマーの調製を可能にする。＜1.5の多分散性を有するポリマーは、慣用のフリーラジカル重合技術を用いて入手できるものではない。発見された(a)～(d)の相互関係は、1.7以下の、さらには1.5未満の多分散性を有するポリマーの調製を可能にする。

この方法は、塊状、溶液、懸濁または乳化重合により、うまく行うことが可能である。しかし、上記の条件を念頭におくと、高分子量のブロックコポリマーを形成するための好ましい方法は、乳化または分散重合技術によるものである。乳化重合は、典型的には、化合物(2)の不存在下で行われる重合について非常に大きな分子量を付与する。その結果、狭い多分散性を有する高分子量で高純度のブロックコポリマーを調製することが可能である。溶液重合または塊状重合と比較した乳化重合のその他の利点は、早い重合時間、高い重合率、有機溶剤の排除、および水への低い連鎖移動である。

本発明の方法は、慣用のリビング重合技術(例えば、カチオン、アニオン、配位またはグループトランスファー重合)に基づいてブロックまたは狭い多分散性のポリマーを調製するための他の方法と比べて、著しい利点を付与する。利点としては、活性水素を有するモノマー(例えば、メタクリル酸、2-ヒドロキシメチルメタクリレート、等)または反応性官能値を有するモノマー(例えば、グリシジルメタクリレート)への適合性(compatibility)、プロトン媒体(例えば、イソプロパノール、水)の使用、および安価な市販等級モノマーの使用が挙げられる。

乳化法によるブロック共重合の成功は、上記モノマーと化合物(2)との相溶性に左右される。疎水性のモノマー(例えば、ブチルメタクリレート)と適度に

疎水性の化合物(2)(例えば、メチルメタクリレート)との重合、または適度に疎水性のモノマーと親水性の化合物(2)(例えば、メタクリル酸)との重合は、うまく行うことが可能である。

水溶性化合物(2)の存在下での疎水性モノマー(例えば、スチレン、ブチルメタクリレート、等)の乳化重合は、該疎水性モノマーのホモポリマーが混入し

MMA メチルメタクリレート  
PhMA フェニルメタクリレート  
S スチレン  
pMS p-メチルスチレン  
CHMA シクロヘキシルメタクリレート  
VAZO 52 2, 2'-アゾビス(2, 4-ジメチルペンタンニトリル)  
VAZO 88 1, 1'-アゾビス(シクロヘキサンカルボニトリル)  
WAKO VA044 2, 2'-アゾビス(N, N'-ジメチレンイソブチルアミジン)ジヒドロクロライド  
iPrCo (III) DMG [ビス[m-[(2, 3-ブタンジオリジオキシメート)(2-)-O-O']]テトラフルオロジボレート(2-)-N, N', N'', N'''] (1-メチルエチル) (アクア) コバルト  
MeCo (III) DEG [ビス[m-[(2, 3-ヘキサジオリジオキシメート)(2-)-O-O']]テトラフルオロジボレート(2-)-N, N', N'', N'''] (メチル) (アクア) コバルト

#### 実施例1～9

##### 乳化重合によるメタクリル酸ブロックコポリマー

これは、界面活性剤を用いない乳化重合の基本的な配合表であり、ブロックコポリマーをラテックス安定化剤として使用するものを説明するものである。

##### メタクリル酸-block-メチルメタクリレートの調製

水	75.0g
NaHCO <sub>3</sub>	0.151g
MAA <sub>1</sub> -block-BMA <sub>2</sub>	0.376g
MAA化合物2 (1H NMR: Mn 950)	10.07g
MMA	1.00g
4, 4'-アゾビス(4-シアノペンタン酸)	0.140g
MMA	10.0g

た生成物を生ずる。これらの状況から、適当な協同溶剤(例えば、2-ブトキシエタノール)を乳化重合媒体へ添加することは、ブロックコポリマーの改善された収率を付与する。

化合物(2)における疎水性-親水性バランスを変化させることも、ブロックコポリマーの改善された収率を付与する。例えば、疎水性モノマー(例えば、スチレン、ブチルメタクリレート等)および60:40メチルメタクリレート-co-メタクリル酸化合物(2)をベースとするブロックコポリマーは、乳化重合により、高収率および高純度で容易に合成される。

この方法が低コストであるということは、ブロックコポリマーの精製が、必要または所望された場合に、経済的に実行可能であることを意味する。したがって、ブロックコポリマーの収率が低くても、他の合成方法を用いた場合よりも許容されう。

本発明の方法は、さらに、以下の実施例によりさらに詳細に説明されるが、実施例ではこれらの略語が用いられる。

EHMA 2-エチルヘキシルメタクリレート  
n-BA n-ブチルメタクリレート  
BAc ブチルアセテート  
EAc エチルアセテート  
GMA グリシジルメタクリレート  
n-BMA n-ブチルメタクリレート  
t-BMA tert-ブチルメタクリレート  
i-BMA イソブチルメタクリレート  
BzMA ベンジルメタクリレート  
EMA エチルメタクリレート

HEMA ヒドロキシエチルメタクリレート  
iPrOH 2-プロパノール  
MAA メタクリル酸  
MEK メチルエチルケトン

水は、250ml容の多項反応器内で、窒素雰囲気下で20分間にわたって脱気した。この溶液を85℃まで加熱した。重炭酸ナトリウム、ブロックコポリマー、およびMAA化合物2を添加し、該溶液をさらに10分間にわたって脱気した。開始剤およびMMAの一部(1.00g)を単一のショット(shots)として添加し、残りのMMAをフィード(feed)として90分間かけて添加した。この反応混合物をさらに90分間にわたって85℃で保持した。

GPC: Mn 3010, Mw 4270; 分散性 1.42

乳化重合により形成されるブロックコポリマーの「ホモポリマー」に対する収率は、化合物(2)とモノマーの相対的な疎水性に依存する。表に示す実施例は、これが問題となる系(例えば、MAA-block-BMA)では、ブロックコポリマーの収率が適切な協同溶剤の使用により改善されることを示す。

表1. 乳化重合によるメタクリル酸ブロックコポリマー\*

実施例	モノマー	収率	%ブロック*
1	MMA	なし	100
2	EMA	なし	70
3	nBMA	なし	45
4	iBMA	なし	20
5	MMA/EMA 1:3	なし	50
6	MMA/EMA 2:1	なし	60
7	MMA/EMA 3:1	なし	60
8	nBMA	DE 2-119(137)*	60
9	iBMA	DE 2-119(137)*	100

\*メタクリル酸とモノマーの重量比は、MMA:EMA 1:3, MMA:EMA 2:1, MMA:EMA 3:1。  
\*GPCにより測定。収率は「%ブロック」ホモポリマー。  
\*フィード時間は270分を超過した。

#### 実施例10～14

##### メタクリレートエステルをベースとするブロックコポリマー

##### フェニルメタクリレート-block-ブチルメタクリレートの調製

##### A. PhMA化合物(2)の調製

水	75g
SDS (1重量%水溶液)	3g
4, 4'-アゾビス(4-シアノペンタン酸)	0.140g



モノマー・ショット: PhMA 3.5g  
 MeCo (III) DEG 15.0mg  
 モノマー・フィード: PhMA 31.7g  
 MeCo (III) DEG 11.8mg  
 水、開始剤およびSDSを混合して、窒素雰囲気下で250ml 容多相反応器内で脱気した。混合物を80℃まで加熱し、モノマー・ショットを直ちに添加した。モノマーのフィードは、90分間かけて添加した。温度を85℃まで上昇させ、さらに90分間わたって保持した。  
 GPC:  $\overline{M}_n$  1100、 $\overline{M}_w$  2400; 分散性 2.18

#### B. PhMA-block-BMAの調製

PhMA化合物(2)ラテックス(33%固形分)\* 30g  
 開始剤フィード:  $K_2S_2O_8$  (0.2重量%の水溶液) 56.8ml  
 モノマー・フィード: nBMA 60g  
 a. 0~90分 0.25ml/分  
 b. 90~180分 0.50ml/分

\*部分Aより

PhMA化合物(2)ラテックス( $\overline{M}_n$  1100、 $\overline{M}_w$  2400; 分散性2.18)

は、窒素雰囲気下で250ml 容多相反応器内で50分間わたって80℃まで加熱した。開始剤およびモノマーのフィードは、180分間かけて並行して添加した。SDSの部分(1gの10重量%水溶液)は、モノマーの添加を行う間、1時間毎に添加した。モノマーの添加が完了した後、反応温度を85℃まで上昇させ、さらに90分間わたって保持した。

GPC:  $\overline{M}_n$  14500、 $\overline{M}_w$  33400; 分散性 2.30

GPC:  $\overline{M}_n$  3500、 $\overline{M}_w$  5500; 分散性 1.61

<sup>1</sup>H NMR:  $\overline{M}_n$  3100

#### B. MMA-block-BMAの調製

MMA化合物(2)ラテックス(33%固形分)\* 30g  
 開始剤フィード:  $K_2S_2O_8$  (0.4重量%の水溶液) 28.4ml/90分  
 モノマー・フィード: nBMA 20g/90分  
 \*部分Aより  
 MMA化合物(2)ラテックスは、窒素雰囲気下で250ml 容多相反応器内で30分間わたって80℃まで加熱した。開始剤およびモノマーのフィードは、90分間かけて並行して添加した。モノマーおよび開始剤の添加は、全部で100gのBMAが添加されるまで繰り返した。SDSの部分(1gの3重量%水溶液)は、モノマーの添加を行う間、1時間毎に添加した。モノマーの添加が完了した後、反応温度を85℃まで上昇させ、さらに90分間わたって保持した。

GPC:  $\overline{M}_n$  23500、 $\overline{M}_w$  33100; 分散性 1.39

表2. 乳重合により調製されたメタクリル系エステル・ブロックコポリマー

試料番号	化合物2	モノマー	ブロック組成 <sup>a</sup>	$\overline{M}_n^b$	分散性
10	PhMA	nBMA	(PhMA) <sub>72</sub> (nBMA) <sub>28</sub>	14500	2.30
11	MMA	nBMA	(MMA) <sub>117</sub> (nBMA) <sub>14</sub> <sup>c</sup>	3010	1.42
12	MMA	nBMA <sup>d</sup>	(MMA) <sub>117</sub> (nBMA) <sub>22</sub>	4050	2.31
13	MMA	nBMA	(MMA) <sub>119</sub> (nBMA) <sub>46</sub>	6700	1.19
14	PhMA	nBMA	(PhMA) <sub>117</sub> (nBMA) <sub>24</sub>	5760	1.33

<sup>a</sup> GPCから算出。  
<sup>b</sup> GPC (ポリスチレン換算)。  
<sup>c</sup> 10 時間毎に添加。  
<sup>d</sup> 10% 2-メチル-2-プロパノール (8:2 v/v) 中。

#### 実施例15~19

##### 狭い多分散性のポリマー

これらの実施例は、乳重合による比較的狭い多分散性のポリマーの調製を説明する。多分散性(>1.5)は、連鎖移動を伴う通常の重合により予期されたもの(2.0)よりも狭い。多分散性は、典型的には、表3に示すように、モノマー添加を増加させるにつれて狭くなる。狭い多分散性を達成するためには、モノマー添加の速度を調整して、比較的高い固形分(典型的には70~95%の範囲)および一定のモノマー濃度を維持する必要がある。

メチルメタクリレート-block-ブチルメタクリレートの調製

##### A. MMA化合物(2)の調製

水 150g  
 SDS (3重量%水溶液) 6g  
 4,4'-アゾビス(4-シアノペンタン酸) 0.280g  
 モノマー・ショット: MMA 7g  
 MeCo (III) DEG 50g  
 モノマー・フィード: MMA 63.4g  
 MeCo (III) DEG 2.3mg

水、開始剤およびSDSを混合して、窒素雰囲気下で250ml 容多相反応器内で脱気した。混合物を80℃まで加熱し、モノマーのショットを直ちに添加した。モノマーのフィードは、90分間かけて添加した。温度を85℃まで上昇させ、さらに90分間わたって保持した。

表3: モノマー添加に伴う分子量および多分散性の変化(化合物(2)=PMMA)

試料番号	モノマー	モノマー(g)	$\overline{M}_n^a$	$\overline{M}_w/\overline{M}_n^a$	$\eta_{sp}/C$ (10 <sup>-3</sup> dl/g) <sup>b</sup>
15	BMA	0	3500 (3100) <sup>c</sup>	1.6	
		20	8300 (9700)	1.5	9300
		40	11200 (15400)	1.4	15500
		60	17700 (26100)	1.3	21700
		80	20000 (23600)	1.3	27900
		100	23800 (28100)	1.4	34500
16	MMA	0	1830 (2100)	1.5	
		15.8	3800 (4300)	1.4	4800
		24.2	4770 (5700)	1.4	6300
		31.6	5740 (6500)	1.5	7700
		63.1	9790 (11200)	2.7	13500
17	MMA	0	3260 (3700)	1.5	
		11.8	9900 (11300)	1.4	10900
		19.0	13700 (15700)	1.5	15600
		33.2	22100 (25300)	1.6	26200
		52.9	31500 (35900)	1.8	37700
		65.8	37600 (43200)	2.1	46100
18	BMA	0	2000 <sup>c</sup>	1.6	
		23.7	6700 (7900)	1.3	8000
		33.6	8400 (9900)	1.2	9900
		50.3	12300 (14500)	1.2	13800
		59.8	14900 (17600)	1.2	16100
		67.1	16800 (19800)	1.2	17800
20	EBMA	0	2050 <sup>c</sup>	1.7	
		20	4900	1.5	4800
		40	7100	1.4	7600
		60	10500	1.3	10400
		78	11800	1.2	12900

<sup>a</sup> ポリスチレン標準に對するGPC分子量 (カフフPME法用校正を適用することにより得られる値)。  
<sup>b</sup> 最も低い $\eta_{sp}/C$ の値に換算して示す。  
<sup>c</sup>  $\eta_{sp}/C = (\text{モノマー}) / (\text{化合物(2)} + \text{モノマー}) \times \text{化合物(2)の濃度}$ 。  
<sup>d</sup> 計算値の $\eta_{sp}/C$ と実験値の $\eta_{sp}/C$ とのずれは、化合物(2)の濃度の誤差を反映する。  
<sup>e</sup> PMMAの $\eta_{sp}/C$ 。

#### 実施例20~21

##### 三元ブロックコポリマー

これらの実施例は、ABA三元ブロックコポリマーの合成を説明する。この操

作は「ワン・ポット」操作に適合する。

MMA-block-BMA-block-MMAの調製

A. MMA-block-BMAの調製

MMA化合物(2)ラテックス\* 30g  
 SDS(3重量%水溶液) 1g  
 開始剤フィード: (0.316ml/分)  $K_2S_2O_8$  (0.36重量%の水溶液) 40.8g  
 モノマー・フィード: (0.218ml/分) nBMA 25.2g  
 (\* 約32%固形分、 $\overline{M}_n$  2040、分散性 1.51、実施例15の部分Aと同様の

iPrCo(III)DMG操作を用いて調製)

MMA化合物(2)ラテックスおよびSDSは、250ml容多相反応器内に  
 入れ、減圧下で脱気し、次いで窒素雰囲気下で80℃まで加熱した。開始剤およ  
 びモノマーのフィードは、130分間かけて並行して添加した。モノマーの添加  
 が完了した後、反応を80℃で90分間にわたって保持した。界面活性剤のショ  
 ット(1gの3重量%SDS溶液)は、60分の間隔で添加した。  
 GPC:  $\overline{M}_n$  6650、 $\overline{M}_w$  8400; 分散性 1.26

B. MMA-block-BMA-block-MMAの調製

MMA-block-BMA化合物(2)ラテックス\* 30g  
 SDS(3重量%水溶液) 1g  
 開始剤フィード: (0.316ml/分)  $K_2S_2O_8$  (0.36重量%の水溶液) 21.5g  
 モノマー・フィード: (0.119ml/分) MMA 7.5g  
 (\* 約32%固形分、部分Aより)

MMA化合物(2)ラテックスおよびSDSは、250ml容多相反応器内に  
 入れ、減圧下で脱気し、次いで窒素雰囲気下で80℃まで加熱した。開始剤およ  
 びモノマーのフィードは、68分間かけて並行して添加した。モノマーの添加が  
 完了した後、反応を80℃で90分間にわたって保持した。界面活性剤のショッ  
 ト(1gの3重量%SDS溶液)は、60分の間隔で添加した。%固形分に基づ

モノマーの添加が終了した後、反応温度をゆっくりと80℃まで上昇させた。  
 GPC:  $\overline{M}_n$  880、 $\overline{M}_w$  1400; 分散性 1.59

B. (MMA-co-MAA)-block-BMAの調製

MMA/MAA化合物(2)ラテックス 部分Aから  
 MAA-block-BMA 0.288g  
 水 9.3g  
 $K_2S_2O_8$  0.224g  
 開始剤フィード:  $K_2S_2O_8$  (1.25%の水溶液) 28.4ml  
 モノマー・フィード: nBMA 12g  
 部分AからのMMA/MAA化合物(2)ラテックスは窒素雰囲気下で40分  
 間にわたって80℃に保持した。MAA-b-BMA(界面活性剤)を添加し、反  
 応器をさらに20分間にわたって脱気した。次いで、開始剤を単一のショットと  
 して添加した。開始剤およびモノマーのフィードは、90分間かけて並行して添  
 加した。フィードが終了した後、反応温度を80℃で30分間にわたって保持し  
 、次いで90分間にわたって85℃まで上昇させた。  
 GPC:  $\overline{M}_n$  3090、 $\overline{M}_w$  5370; 分散性 1.74

#### 実施例23~36

溶液中でのブロックコポリマーの合成

以下の実施例は、メタクリレート系化合物(2)からのブロックコポリマーの  
 合成を説明する。

(MMA-co-MAA)-block-BMAの調製

MMA-co-MAA化合物(2) ( $\overline{M}_n$  1031; 分散性 1.53) 10.0g  
 キシレン 30.0g  
 t-ブチルペルオキシベンゾエート 0.1g  
 フィード1: n-ブチルメタクリレート 10.0g  
 フィード2: t-ブチルペルオキシベンゾエート 0.2g  
 キシレン 10.0g

重合率は98%であった。

GPC:  $\overline{M}_n$  12660、 $\overline{M}_w$  16590; 分散性 1.35

表4. 乳三元ブロックコポリマー

試料	成分: モノマー	マクロモノマー			ブロック	
		組成	$\overline{M}_n^a$	分散性	$\overline{M}_n^b$	分散性
20	1-EDMA	EDMA	2040	1.51	6650	1.26
	2-EDMA	EDMA-block-EDMA	6650	1.26	12660	1.35
21	1-EDMA	EDMA	3500	1.62	23800	1.39
	2-EDMA	EDMA-block-EDMA	23800	1.39	26300	1.52

\* GPC (ポリスチレン標準)

#### 実施例22

(MMA-co-MAA)-block-BMAの「ワン・ポット」合成

これらの実施例は、乳重合による化合物(2)とブロックコポリマーとの「  
 ワン・ポット」合成を説明する。

A. MMA-co-MAA化合物(2)の調製

水 120.00g  
 MAA-block-BMA 2.87g  
 溶液1: iPrCo(III)DMG 7.58g  
 WAKO .VA-044 0.33g  
 MMA 4.0g  
 フィード1: MMA 42.14g  
 iPrCo(III)DMG 15.0mg  
 フィード2: MAA 15.60g  
 a. 0~20分間 0.137ml/分  
 b. 20~40分間 0.276ml/分  
 c. 40~60分間 0.356ml/分

MAA-block-BMA(安定化剤/界面活性剤)/水の混合物を、500ml  
 1容の多相反応器内で、窒素雰囲気下で30分間にわたって58℃まで加熱した。  
 溶液1を添加し、モノマーのフィードを並行して60分間かけて添加した。モ

化合物(2)および開始剤を溶液中に溶解し、窒素雰囲気下で還流まで加熱し  
 た。モノマーおよび開始剤のフィードは、180分間かけて並行して添加した。  
 フィードが終了した後、混合物を還流下でさらに180分間にわたって加熱した

重合率: >95%

GPC:  $\overline{M}_n$  1890、 $\overline{M}_w$  2640; 分散性 1.40

表5. メタクリレートモノマーからの溶液ブロックコポリマー

試料	モノマー	成分	組成	化合物(2)			ブロック	
				$\overline{M}_n^a$	分散性	$\overline{M}_n^b$	分散性	$\overline{M}_n^c$
22	EDMA	46	IPVCH	MAA <sub>9</sub>	880 <sup>c</sup>	—	2420 <sup>d</sup>	1.50
24	EDMA	46	IPVCH	MAA <sub>9</sub>	880 <sup>c</sup>	—	3050 <sup>d</sup>	1.53
25	EDMA	46	IPVCH	MAA <sub>9</sub> -co-EDMA <sub>3</sub>	1620 <sup>d</sup>	2.2	2320 <sup>d</sup>	2.47
26	EDMA	47	IPVCH	MAA <sub>9</sub> -co-EDMA <sub>3</sub>	2460 <sup>b</sup>	1.23	6220 <sup>b</sup>	1.63
27	EDMA	47	IPVCH	MAA <sub>10</sub> -co-MAA <sub>3</sub>	1620 <sup>b</sup>	1.71	5320 <sup>b</sup>	1.80
28	EDMA	47	IPVCH	EDMA <sub>10</sub> -co-MAA <sub>3</sub>	2040 <sup>b</sup>	2.36	6070 <sup>b</sup>	1.69
29	EDMA	47	IPVCH	EDMA <sub>10</sub> -co-MAA <sub>3</sub>	1900 <sup>b</sup>	1.62	4020 <sup>b</sup>	1.61
30	MAA-EDMA <sup>f</sup>	46	IPVCH	MAA <sub>9</sub> -co-EDMA <sub>3</sub>	1620 <sup>d</sup>	2.2	2950 <sup>d</sup>	1.81
31	MAA-EDMA <sup>f</sup>	46	IPVCH	MAA <sub>9</sub> -co-EDMA <sub>3</sub>	2400 <sup>d</sup>	1.50	2790 <sup>d</sup>	1.85
32	MAA-EDMA <sup>f</sup>	46	IPVCH	MAA	860 <sup>c</sup>	—	3050 <sup>b</sup>	1.64
33	MAA	46	IPVCH	HEMA <sub>11</sub>	1390 <sup>d</sup>	—	3620 <sup>d</sup>	1.83
34	MAA	48	xyloc	MAA-co-MAA	1031 <sup>b</sup>	1.53	2640 <sup>b</sup>	1.40
35	EDMA	23	xyloc	MAA	890 <sup>b</sup>	1.97	1340 <sup>b</sup>	1.78
36	MAA	—	BAC	MAA-co-MAA	1031 <sup>b</sup>	1.53	2060 <sup>b</sup>	1.38

\* R = 「反応(reaction)」, 数字で示す開始剤の割合と同じ。全ての反応は、室温で行われ。  
 混合物は再分析してEDMA。  
 \* GPC (ポリスチレン標準)。  
 \* NMRによる。  
 \* GPC (PMMA標準)。  
 \* 乳重合により調製される化合物(2)。  
 \* MAE1: 1.0のモノマー。

#### 実施例37~45

溶液中でのブロックコポリマーの合成

モノ置換されたモノマーでは、高い反応温度を用いた場合には、高いブロック  
 純度が認められた。低温では、グラフトコポリマーの形成が優勢であろう。キシ  
 レンおよびブチルアセートまたは同様の沸点を有する他の溶剤が、モノ置換さ  
 れたモノマーを用いるブロック合成では好ましい。

## (MMA-co-MAA)-block-BAの調製

化合物(2) ( $\overline{M}_n$ 1031; 分散性 1.53)	8.8g
キシレン	37.8g
ｔ-ブチルペルオキシベンゾエート	0.1g
ｔ-ブチルアクリレート	1.6g
フィード: ｔ-ブチルペルオキシベンゾエート	0.16g
ｎ-ブチルアクリレート	9.5g

化合物(2)および開始剤を溶剤中に溶解し、窒素雰囲気下で還流まで加熱した。モノマーおよび開始剤のフィードは、180分間かけて添加した。フィードが終了した後、混合物を還流下でさらに180分間にかけて加熱した。

重合率: >95%

GPC:  $\overline{M}_n$  1760,  $\overline{M}_w$  2710; 分散性 1.54

表6. モノ置換モノマーからの溶液ブロックコポリマー

実施例	モノマー	R <sup>a</sup>	溶剤	温度	化合物(2)				ブロック			
					$\overline{M}_n$	分散性	$\overline{M}_w$	分散性	$\overline{M}_n$	分散性	$\overline{M}_w$	分散性 <sup>b</sup>
37	BA	37	DMF	MMA-co-MAA	1031 <sup>d</sup>	1.53	1760 <sup>d</sup>	1.54	>90%			
38	BA	46	PyOH	MAA <sup>g</sup>	880 <sup>c</sup>	-	2620 <sup>d</sup>	2.45	>50%			
39	BA	37	BAC	MMA-co-MAA	1031 <sup>d</sup>	1.53	2683 <sup>d</sup>	1.76	>80%			
40	BA	23	DMF	MMA	840 <sup>d</sup>	1.97	2100 <sup>c</sup>	2.05	>70%			
41	S	46	PyOH	MAA	880 <sup>c</sup>	-	1800 <sup>d</sup>	2.10	>50%			
42	S	37	BAC	MMA	840 <sup>d</sup>	2.22	2530 <sup>d</sup>	2.37	>70%			
43	S	37	BAC	nBMA	1020 <sup>d</sup>	2.04	4630 <sup>d</sup>	2.79	>70%			
44	S	37	BAC	BMA	2620 <sup>d</sup>	2.62	3620 <sup>d</sup>	2.20	>70%			
45	S	23	DMF	MMA	840 <sup>d</sup>	1.97	1760 <sup>c</sup>	2.04	>70%			

<sup>a</sup> R = (重合) 1. 重合で得られた置換体の割合と同じ。全ての値は、計算で行われた。

<sup>b</sup> 重合は真空中に 60°C。

<sup>c</sup> GPCとNMRの分子量の比較から。

<sup>d</sup> NMRのみから。

<sup>e</sup> GPC (ポリスチレン換算)。

<sup>f</sup> 重合したブロックコポリマーの重量比。

## 実施例 4 6

## MAA-block-BMAの調製

メタクリル酸化合物 2 <sup>a</sup>	15g
イソプロパノール	62.8g
アゾビス (イソブチロニトリル)	0.32g

## 実施例 4 8

この実施例は、溶液重合によるメタクリレートエステル-メタクリル酸コポリマーをベースとする親水性-疎水性ブロックコポリマーの合成を説明する。

## A. MAA-co-BMA化合物(2)の調製

イソプロパノール	20.06g
MAA	1.21g
nBMA	3.86g
2, 2'-アゾビス (2-ブタンニトリル)	0.25g
ショット: 1 PrCo(III)DMG	
(イソプロパノール中、0.35重量%)	7.5ml
	0.140g
フィード 1: (0.128ml/分)	
1 PrCo(III)DMG	
(イソプロパノール中、0.33重量%)	30.7ml
フィード 2: (0.224ml/分) MAA	11.40g
nBMA	37.85g

イソプロパノールは、窒素雰囲気下で、機械的攪拌子を装備した250ml 容多相反応器内で脱気した。次いで、モノマーを添加し、混合物を還流 (80°C)

まで加熱した。次いで、ショットを添加し、フィードをシリンジポンプにより240分間かけて添加した。さらに開始剤 (0.125g) を120分および240分の時点で添加した。フィードが終了した後、温度を80°Cで90分間にかけて保持した。%固形分に基づく重合率は>85%であった。

NMR組成: MAA<sub>1</sub>-co-BMA<sub>1</sub>

GPC (PMMA当量):  $\overline{M}_n$  2040,  $\overline{M}_w$  5210; 分散性 2.56

## B. MAA-co-BMA-block-ベンジルメタクリレートの調製

MAA-co-nBMA化合物(2) 溶液

(イソプロパノール中、60重量%) 30.0g

アセトン

2ml

フィード: n-ブチルメタクリレート 14.3g  
 (  $\overline{M}_n$  1040および分散性1.80を有するMAA化合物(2) )

化合物(2)および溶剤を窒素雰囲気下で還流 (約80°C) まで加熱した。開始剤 (アセトンに溶解) を単一のショットとして添加し、モノマーのフィードを180分間かけて添加した。90分後、開始剤を補給した (0.16gのAIBN/1mlのアセトン)。フィードが終了した後、混合物を還流下でさらに150分間にかけて加熱した。

重合率: >87%

GPC:  $\overline{M}_n$  2580,  $\overline{M}_w$  4900; 分散性 1.90

## 実施例 4 7

この実施例は、実施例46の成功した20倍のスケールアップを説明する。

## MAA-block-BMAの調製

メタクリル酸化合物 2 <sup>a</sup>	200g
イソプロパノール	1000ml
アゾビス (イソブチロニトリル)	4.01g
フィード: (1ml/分) n-ブチルメタクリレート	326.1g
(NMRからの $\overline{M}_n$ 1204)	

化合物(2)および溶剤を、機械的攪拌子を装備する2L 容多相フラスコに入れ、脱気し、窒素雰囲気下で還流 (約80°C) まで加熱した。開始剤を単一のショットとして添加し、モノマーのフィードを開始した。約90分間の間隔で、開始剤を補給した (2gショットのAIBN)。フィードが終了した後、混合物を還流下でさらに150分間にかけて加熱した。

重合率: >95%

GPC:  $\overline{M}_n$  3532,  $\overline{M}_w$  5102; 分散性 1.45

イソプロパノール

9.98g

2, 2'-アゾビス (2-ブタンニトリル)

0.092g

フィード: (0.202ml/分) BzMA 18.0g

イソプロパノール

15.0g

\* 部分Aより

化合物(2) 溶液およびイソプロパノールは、機械的攪拌子を装備した250ml 容多相反応器内に入れ、脱気し、次いで窒素雰囲気下で80°Cまで加熱した。開始剤を添加し、モノマーのフィードを開始し、シリンジポンプにより180分間にかけて添加した。さらに、開始剤のアリコート (0.049g) および180分 (0.087g) の時点で添加した。反応を80°Cでさらに90分間にかけて保持した。%固形分に基づく重合率は>94%であった。

NMR組成: MAA<sub>1</sub>-co-BMA<sub>1</sub>-block-BzMA<sub>2</sub>

GPC (PMMA当量):  $\overline{M}_n$  6070,  $\overline{M}_w$  9770; 分散性 1.61

## 実施例 4 9

この実施例は、溶液重合によるHEMAをベースとする親水性-疎水性ブロックコポリマーの合成を説明する。

## A. ヒドロキシエチルメタクリレート化合物(2)の調製

水	75g
ショット: HEMA	3.5g
1 PrCo(III)DMG	4mg
4, 4'-アゾビス (4-シアノペンタン酸)	0.140g
フィード: HEMA	31.7g
1 PrCo(III)DMG	4.4mg

水は、窒素雰囲気下で、機械的攪拌子を装備した250ml 容多相反応器内で脱気し、80°Cまで加熱した。次いで、開始剤のショットを添加し、モノマーのフィードをシリンジポンプにより90分間かけて添加した。フィードが終了した後、さらに開始剤 (0.070g) を添加し、温度を80°Cで180分間にかけて

保持した。%固形分に基づく重合率は>90%であった。NMR:  $\bar{M}_n$  1550。

#### B. ヒドロキシエチルメタクリレート-block-メチルメタクリレートの調製

HEMA化合物(2) 溶液(水中、30%) <sup>*</sup>	30g
イソプロパノール	40g
アゾビスイソブチロニトリル	0.19g
モノマー・フィード: HEMA	15.5g

<sup>\*</sup>部分Aより

HEMA化合物(2)およびイソプロパノールは、機械的攪拌子を装備した250ml 容多相反応器に入れ、減圧下で脱気し、次いで窒素雰囲気下で80℃まで加熱した。開始剤を添加し、モノマーのフィードを開始し、シリンジポンプにより120分間かけて添加した。さらに開始剤のアリコートを経90分(0.09

g) および180分(0.07g)の時点で添加した。反応を80℃でさらに90分間にわたって保持した。%固形分に基づく重合率は>90%であった。

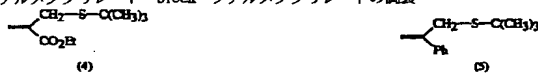
GPC:  $\bar{M}_n$  3520,  $\bar{M}_w$  6650; 分散性 1.83

#### 実施例50~52

この方法は、乳化重合において付加フラグメンテーション移動剤を用いて調製される化合物(2)からのブロックの調製を説明する。これらの試薬に使用は、広範囲にわたる末端基官能価が最終的な生成物に導入されるのを可能にする。

この配合表は、移動剤およびモノマーからのブロックコポリマーのワン・ポット合成に適合する。

メチルメタクリレート-block-ブチルメタクリレートの調製



#### A. MMA化合物(2)の調製

(40)

特表平10-508885

GPC:  $\bar{M}_n$  12600,  $\bar{M}_w$  17200; 分散性 1.36

表7. 乳化重合によるブロックコポリマー

試料	モノマー	移動剤	開始剤	化合物(2)		ブロック	
				$\bar{M}_n$	分散性	$\bar{M}_n$	分散性
50	nBMA	4	MMA	5520	1.59	12600	1.36
51	nBMA	4	nBMA	5300	1.57	7300	1.43
52	nBMA	4	MMA	2450	1.37	24700	1.46

<sup>\*</sup> 試料は付加フラグメンテーション移動剤を用いて調製した化合物(2)。  
<sup>\*</sup> GPC (ポリスチレン標準)。  
<sup>\*</sup> Wt%で示される化合物(2)の割合。

#### 実施例53~56

この方法は、溶液重合により付加フラグメンテーション移動剤を用いて調製された化合物(2)からのブロックの調製を説明する。これらの試薬の使用は、広範囲にわたるモノマーを使用可能にし、かつ種々の末端基官能価が最終生成物に導入されるのを可能にする。

#### A. スチレン化合物(2)の調製

スチレン	30.10g
ブチルアセテート	10.03g
アリスルフィド4	1.63g
フィード1: (0.210 ml/分) スチレン	39.98g
アリスルフィド4	6.67g
フィード2: (0.063 ml/分)	
1,1'-アゾビス(4-シクロヘキサンカルボニトリル)	0.283g
ブチルアセテート	20.01g

スチレン溶液は、機械的攪拌子を装備した250ml 容多相反応器内で窒素雰囲気下で脱気した。混合物を、窒素雰囲気下で還流(125℃)まで加熱し、フィードをシリンジポンプにより240分間かけて添加した。化合物(2)は、酸性化したメタノールへの2回の沈殿により単離した。単離された化合物(2)に基づく重合率は50%であった。

GPC:  $\bar{M}_n$  1880,  $\bar{M}_w$  2950; 分散性 1.57

#### B. スチレン-block-p-メチルスチレンの調製

水	37.5g
SDS (3%水溶液)	3g
ショット: MMA	1.56g
アリスルフィド4	0.078g
4,4'-アゾビス(4-シアノペンタン酸)	0.071g
フィード1: (0.188 ml/分) MMA	14.04g
アリスルフィド4	0.668g
フィード2: (0.188 ml/分) MMA	5g

水、SDSを混合し、機械的攪拌子を装備した250ml 容多相反応器内で減圧下で脱気した。混合物を窒素雰囲気下で80℃まで加熱し、ショットを添加

した。フィード1はシリンジポンプにより80分間かけて添加した。次いで、フィード2を28分間かけて添加した。フィードが終了した後、温度を80℃でさらに90分間にわたって保持した。%固形分に基づく重合率は98%であった。

GPC:  $\bar{M}_n$  5520,  $\bar{M}_w$  8770; 分散性 1.59

#### B. MMA-block-BMAの調製

MMA化合物(2) ラテックス	27.1g
(約32%固形分) <sup>*</sup>	
SDS (3%水溶液)	1.0g
開始剤フィード: (0.316ml/分) K <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>8</sub> (0.36重量%水溶液)	23.7g
モノマーフィード: (0.218 ml/分) nBMA	15.5g

<sup>\*</sup>部分Aより

MMA化合物(2) ラテックスおよびSDSは、250ml 容多相反応器に入れ、減圧下で脱気し、次いで窒素雰囲気下で80℃に加熱した。開始剤およびモノマーのフィードは、70分間にわたって並行して添加した。モノマーの添加が終了した後、反応を80℃で90分間にわたって保持した。%固形分に基づく重合率は98%であった。

(41)

特表平10-508885

スチレン化合物(2) <sup>*</sup>	4.02g
ブチルアセテート	3.53g
p-メチルスチレン	0.46g

開始剤フィード: (0.0177 ml/分)

1,1'-アゾビス(4-シクロヘキサンカルボニトリル) 0.108g

ブチルアセテート 25.13g

モノマー・フィード: (0.0132ml/分) p-メチルスチレン 19.01g

<sup>\*</sup>部分Aより

スチレン化合物(2)およびブチルアセテートは、窒素雰囲気下で100ml 容多相反応器に入れ、還流(約125℃)まで加熱した。10分後、p-メチルスチレンを添加した。次いで、開始剤およびモノマーフィードを開始し、24時間かけて添加した。モノマー消費に基づく重合率は84%であった。

GPC:  $\bar{M}_n$  9500,  $\bar{M}_w$  24620; 分散性 2.59 (化合物(2)ピークを含む)

表8. 溶液重合によるスチレンブロックコポリマー

試料	モノマー	移動剤	開始剤	化合物(2)		ブロック		最大分子量 <sup>*</sup>
				$\bar{M}_n$	分散性	$\bar{M}_n$	分散性	
53	pBMS	4	1880	1.59	17260	1.61	BAC	90
54	nBMA	4	1880	1.59	9120	1.43	BAC	80
55	nBMA	4	1880	1.59	17930	1.62	BAC	60
56	nBMA	5	2230	1.55	16870	1.42	BAC	50

<sup>\*</sup> 試料は付加フラグメンテーション移動剤を用いて調製した化合物(2)。  
<sup>\*</sup> GPC (ポリスチレン標準)。  
<sup>\*</sup> 化合物(2) からブロックへのモノマー重合率、モノマー重合率は>90%。

#### 実施例57~64

これらの実施例は、メタクリレート系ダイマーおよびトリマーから選ばれるビニル化合物(2)を用いた溶液重合による狭い多分散性ブロックコポリマーおよびホモポリマーの調製のための一般化した方法を記載する。

この重合のための一般的な操作は、選択したモノマー(i)およびフリーラジカル開始剤(iii)を不飽和移動剤(2)へ、モノマー濃度の過剰の増加(build up)を回避する速度でゆっくりと添加することである。重合が開始する前に、少

量のモノマーを移動剤に添加してもよい。

重合反応は、(2)を含有する反応器を所望の温度まで加熱することにより開始され、モノマーおよびラジカル開始剤の段階的および連続的なフィードを開始する。

重合時間の長さは、選ばれた温度および所望のポリマーの分子量に依存する。温度が高い程、早いモノマーのフィード速度が可能になり、時間が短縮される。

開始剤の選択は、使用される温度に依存する。溶剤中の開始剤またはモノマーの幾つかと混合した開始剤を、調節された速度のフィーダーポンプにより添加することは簡便である。

この方法において、開始剤の量により、ポリマーの分子量は制限を受けない。

(2)の不飽和末端の反応は、重合の程度を調節する。フリーラジカル開始剤のモル総数は、通常は、この方法で用いられる(2)のモル数の15〜20%未満に設定される。

以下の表は、特定のポリマーの幾つか、およびこの操作を用いて実施されたそれらの重合条件を説明する。

表9：溶液法の条件

実験例	ビニル 移動剤	モノマー	温度 (°C)	開始剤	重合 時間(h)	コメント
57	MMA <sub>3</sub>	MMA		VAZO S2 4.29 gm 300 ml EAc	29.8	開始剤は 25% MMA
58	MMA <sub>3</sub>	30:70 GMA/HEMA	60	VAZO S2 13.1 gm 386 ml EAc	30	開始剤は 30% の1/4- 混合物
59	MMA <sub>3</sub>	GMA 322 gm 35:35 MMA/HEMA 710 gm	60	VAZO S2 10.4 gm 250 ml EAc	29.4	開始剤は 15% のGMA  GMAを添加し 次にMMA/HEMA 混合物を添加
60	MMA <sub>3</sub>	35:70 GMA/HEMA 200 gm 1115 gm	100-132	VAZO S3 12.5 gm 228 ml BAc	9.7	開始剤は 25% の1/4- 混合物
61	GMA <sub>2</sub>	15:65:4:4 GMA/HEMA 1460 gm	120	VAZO S3 21.7 gm 346 ml BAc	16.5	開始剤は 25% の1/4- 混合物
62	GMA <sub>2</sub>	12:26:62 HEMA/GMA/HEMA 557 gm	130	VAZO S3 11.6 gm 204 ml BAc	11.5	開始剤は 10% の1/4- 混合物
63	GMA <sub>2</sub>	21:20:57 HEMA/GMA/HEMA 753 gm	120	VAZO S3 12.8 gm 203 ml BAc	24	開始剤は 20% の1/4- 混合物
64	GMA <sub>2</sub>	10:32:58 HEMA/GMA/HEMA 455 gm	140	1-3% OQX-1 6.8 gm	9.9	開始剤は 15% の1/4- 混合物

表10は、表9で説明した重合の概要である。

表10：溶液法により製造される狭い多分散性ポリマーの概要

実験例	ポリマーの組成	Mn (GPCによる)	分散性
57	MMA <sub>3</sub>	2700	1.38
58	MMA <sub>3</sub> /GMA <sub>3</sub> /HEMA <sub>3</sub> /MMA <sub>3</sub> /HEMA <sub>3</sub>	4970	1.44
59	MMA <sub>3</sub> /GMA <sub>3</sub> /HEMA <sub>3</sub> /HEMA <sub>3</sub> /HEMA <sub>3</sub>	6800	1.48
60	MMA <sub>3</sub> /GMA <sub>3</sub> /HEMA <sub>3</sub> /HEMA <sub>3</sub>	2170	1.44
61	GMA <sub>2</sub> /HEMA <sub>2</sub> /HEMA <sub>2</sub> /HEMA <sub>2</sub>	3300	1.45
62	GMA <sub>2</sub> /HEMA <sub>2</sub> /HEMA <sub>2</sub> /HEMA <sub>2</sub> /HEMA <sub>2</sub>	3430	1.3
63	GMA <sub>2</sub> /HEMA <sub>2</sub> /HEMA <sub>2</sub> /HEMA <sub>2</sub> /HEMA <sub>2</sub>	4560	1.49
64	GMA <sub>2</sub> /HEMA <sub>2</sub> /HEMA <sub>2</sub> /HEMA <sub>2</sub> /HEMA <sub>2</sub>	2280	1.45

## 【国際調査報告】

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER IPC 6 C08F2/38		Intern. Appl. No. PCT/US 95/14428
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) IPC 6 C08F		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of documents, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
P, X	WO, A, 95 12568 (COMMONWEALTH SCIENTIFIC AND INDUSTRIAL RESEARCH ORGANISATION) 11 May 1995 see the whole document ---	1-10
A	EP, A, 0 261 942 (DU PONT DE NEMOURS AND COMPANY) 30 March 1988 see claims 1-14 ---	1
A	EP, A, 0 597 747 (RHONE-POULENC CHIMIE) 18 May 1994 see claims 1-7 ---	1
A	WO, A, 92 09639 (BAUSCH & LOMB INCORPORATED) 11 June 1992 see claims 1-16 --- -/-	1
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of box C. <input checked="" type="checkbox"/> Patent family members are listed in annex.		
* Special categories of cited documents: "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier document but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another claim or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed "I" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to underpin the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "A" document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search 18 March 1996		Date of mailing of the international search report - 4. 04 96
Name and mailing address of the ISA: European Patent Office, P. B. 5818 Paternoster 2 NL - 2200 PH Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tr. 31 651 ext. nl Fax (+31-70) 340-3016		Authorized officer Permentier, W

Form PCT/ISA/219 (second sheet) (July 1992)

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No.  
PCT/US 95/14428

C.(Commission) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO.A.93 22355 (DU PONT DE NEMOURS AND COMPANY) 11 November 1993 cited in the application see claims 1-68 -----	1

Form PCT/ISA/210 (continuation of second sheet) (July 1992)

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No.

PCT/US 95/14428

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO-A-9512568	11-05-95	AU-B- 8054494	23-05-95
EP-A-261942	30-03-88	AU-B- 595065	22-03-90
		AU-B- 7885687	31-03-88
		CA-A- 1313922	23-02-93
		DE-A- 3771819	05-09-91
		JP-A- 63095215	26-04-88
		US-A- 5028677	02-07-91
EP-A-597747	18-05-94	FR-A- 2697840	13-05-94
		AT-T- 133940	15-02-96
		FI-A- 934953	11-05-94
		US-A- 5395903	07-03-95
WO-A-9209639	11-06-92	CA-A- 2095046	28-05-92
		CN-A- 1061978	17-06-92
		EP-A- 0559784	15-09-93
		JP-T- 6503114	07-04-94
		US-A- 5177165	05-01-93
WO-A-9322355	11-11-93	US-A- 5264530	23-11-93
		AU-B- 4238993	29-11-93
		AU-B- 4231093	29-11-93
		CA-A- 2134868	11-11-93
		CA-A- 2134870	11-11-93
		EP-A- 0638097	15-02-95
		JP-T- 7506392	13-07-95
		JP-T- 7506393	13-07-95
		WO-A- 9322351	11-11-93
		US-A- 5371151	06-12-94
		US-A- 5362826	08-11-94



## フロントページの続き

(51) Int. Cl. <sup>6</sup>	識別記号	FI
C 0 8 F 20/54		C 0 8 F 20/54
293/00		293/00
// C 0 8 F 2/00		2/00

(81) 指定国 EP(AT, BE, CH, DE, DK, ES, FR, GB, GR, IE, IT, LU, M C, NL, PT, SE), OA(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, ML, MR, NE, SN, TD, TG), AP(KE, LS, MW, SD, SZ, U G), AL, AM, AU, BB, BG, BR, BY, C A, CN, CZ, EE, FI, GE, HU, IS, JP, KG, KP, KR, KZ, LK, LR, LT, LV, MD, MG, MK, MN, MX, NO, NZ, PL, R O, RU, SG, SI, SK, TJ, TM, TT, UA, US, UZ, VN

(72) 発明者 モウド, グレム  
オーストラリア 3791 ヴィクトリア州  
カリスタ モンバルク ロード 137

(72) 発明者 モウド, キャサリン, ルイーズ  
オーストラリア 3791 ヴィクトリア州  
カリスタ モンバルク ロード 137

(72) 発明者 クルスティーナ, ジュリア  
オーストラリア 3196 ヴィクトリア州  
チェルシー エルシー グローヴ 16ビー

(72) 発明者 リザード, エッツィオ  
オーストラリア 3150 ヴィクトリア州  
ホイーラーズ ヒル アレックス アヴェ  
ニュー 26

(72) 発明者 バージ, チャールズ, トーマス  
アメリカ合衆国 19810-1607 デラウェ  
ア州 ウィルミントン ボックスウッド  
ドライブ 2621

(72) 発明者 ダーリン, トーマス, ロバート  
アメリカ合衆国 19810-1301 デラウェ  
ア州 ウィルミントン パーチ ノール  
ロード 17